

Rec'd PCT/PTO 05 MAY 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. Januar 2001 (04.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/00686 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation: C08F 4/60, 4/80, 4/26, 4/70 (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05413 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 13. Juni 2000 (13.06.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
199 29 131.4 25. Juni 1999 (25.06.1999) DE
60/150,634 25. August 1999 (25.08.1999) US
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHERTL, Peter [DE/DE]; Carl-Leverkus-Strasse 42, D-51373 Leverkusen (DE). HOCH, Martin [DE/DE]; Heribertweg 10, D-42657 Solingen (DE). ARNDT-ROSENAU, Michael [DE/DE]; Simon-Wannewitz-Ring 9, D-22523 Hamburg (DE). PYRLIK, Oliver [DE/DE]; Kottwitzstr. 14, D-20253 Hamburg (DE). GUILLEMOT, Maud [FR/DE]; Abendsrothsweg 45, D-20144 Hamburg (DE).
- Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.
— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR COPOLYMERIZING POLAR AND NON-POLAR MONOMERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR COPOLYMERISATION VON POLAREN UND UNPOLAREN MONOMEREN

(57) Abstract: The invention relates to a method for copolymerizing polar and non-polar monomers, to a suitable catalyst system for said method, containing one or more transition metal compounds of groups 5-10 of the periodic table, one or more radical formers and optionally, one or more cocatalysts; to the polymers that can be obtained in this way, and to the use of the polymers produced using this method for producing molded bodies of all types.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Copolymerisation von polaren und unpolaren Monomeren, ein hierfür geeignetes Katalysatorsystem enthaltend eine oder mehrere Übergangsmetallverbindungen der Gruppe 5-10 des Periodensystems, einen oder mehrere Radikalbildner und gegebenenfalls einen oder mehrere Kokatalysatoren, die hieraus erhältlichen Polymerisate, sowie die Verwendung der im Verfahren herstellbaren Polymerisate zur Herstellung von Formkörpern aller Art.

WO 01/00686 A1

BEST AVAILABLE COPY

Verfahren zur Copolymerisation von polaren und unpolaren Monomeren

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Copolymerisation von polaren und unpolaren Monomeren, ein hierfür geeignetes Katalysatorsystem enthaltend eine oder mehrere Übergangsmetallverbindungen der Gruppe 5-10 des Periodensystems, einen oder mehrere Radikalbildner und gegebenenfalls einen oder mehrere Cokatalysatoren, die hieraus erhältlichen Polymerisate, sowie die Verwendung der im Verfahren herstellbaren Polymerisate zur Herstellung von Formkörpern aller Art.

Die Copolymerisation polarer und unpolarer Monomere unter hohem Druck durch radikalische Polymerisation ist bekannt. Beispielhaft sei die Herstellung von Ethylen-Acrylat-Copolymeren erwähnt (M. Buback et.al., Macromol. Chem. Phys. 1997, 198, 3627), die zwischen 130 und 225°C bei Drücken zwischen 1500 und 2500 bar verläuft. Weiterhin werden Ethylen-Vinylacetat-Copolymere typischerweise bei 2380 bar und 280°C hergestellt. Dieser hohe Druck von in der Regel 500 bis 3000 bar ist nicht nur technisch sondern auch wirtschaftlich problematisch. Ähnlich verläuft auch die Fertigung von Ethylen-Vinylacetat-CO-Terpolymeren. Als Beispiele seien hier weiterhin US-A-3 264 275, US-A-3 509 115, US-A-3 948 850, US-A-4 217 431, US-A-4 260 722 und US-A-4 267 090 angeführt. In EP-A-374 666, EP-A-341 499 und EP-A-307 755 werden beispielsweise Lösungspolymerisationen von Ethylen und Vinylacetat beschrieben. Weitere Literatur findet sich in M. Busch et.al., Macromol. Theory Simul. 1998, 7, 435.

Als Monomere zur Fertigung von polaren Ethylencopolymeren kommen demnach gemäß dem Stand der Technik nur Acrylate oder deren Salze, Vinylester und Kohlenmonoxid in Frage. Es handelt sich um Hochdruckverfahren oder aber um Emulsionspolymerisationen mit radikalischer Initiierung.

Ethylen-Acrylnitril-Copolymere sind bislang nur durch nachträgliche Hydrierung von Butadien-Acrylnitril-Copolymeren zugänglich, wie beispielsweise in DE-A-33 29 974 beschrieben.

Die alternierende radikalische Copolymerisation von Acrylderivaten und Ethen bei geringerem Druck ist bekannt und beispielsweise in DE-A-19 49 370 und in DE-A-44 04 320 beschrieben. Nachteil der beschriebenen Verfahren ist, daß die Copolymerisation nur in Anwesenheit zum polaren Monomeren äquimolarer Menge an Säuren oder Komplexierungsmitteln gelingt und nur zu alternierenden Produkten führt, und daß die Entfernung dieser Komplexierungsmittel nach Beendigung der Polymerisation nur unter großem Aufwand gelingt.

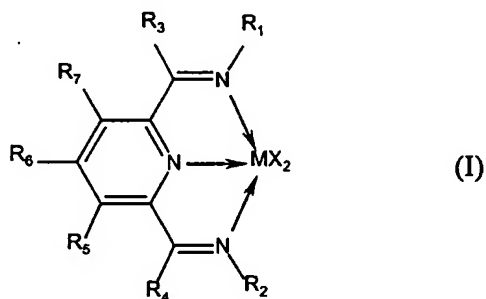
Aus WO-A-96/23010 ist bekannt, daß mittels Diazadienpalladiumkomplexen die Copolymerisation von Acrylsäureesterderivaten oder Methylvinylketon gelingt. Nachteil dieses Verfahren ist, daß das polare Monomere nur in einem geringeren Verhältnis eingebaut wird, daß das Molekulargewicht der erhaltenen Copolymere bereits bei geringen Einbauraten vergleichsweise niedrig ist, und daß zur Herstellung der Copolymeren vergleichsweise hohe Mengen des Katalysators eingesetzt werden müssen, was aus wirtschaftlichen Überlegungen problematisch ist.

In EP-A-558 143 wird ein Katalysator auf Nickel-Basis beschrieben, mittels dessen Ethylen und Methylmethacrylat copolymerisiert werden können. Nachteil des beschriebenen Verfahrens ist jedoch, daß ebenfalls nur unzureichende Mengen des polaren Comonomeren eingebaut werden.

WO-A-98/27124 beschreibt ein Verfahren zur Polymerisation von unpolaren Monomeren (Ethylen) mittels Bisiminopyridylcobalt- oder -eisenkomplexen der allgemeinen Formel (I) und Cokatalysatoren, sowie die Trägerung derartiger Katalysatorsysteme in flüssiger Phase oder im Wirbelschichtverfahren. WO-A-98/30612 beschreibt ein Verfahren zur Polymerisation von unpolaren Monomeren (Propylen) mittels der in WO-A-98/27124 offenbarten Katalysatoren. WO-A-99/02472 be-

schreibt Bisiminopyridylkomplexe des Eisens und ein Verfahren zur Oligo- und Polymerisation von Ethylen.

WO-A-99/12981 beschreibt ein Katalysatorsystem aus Bisiminopyridylkomplexen des Eisens, Cobalts, Rutheniums oder Mangans zur Homo- und Copolymerisation von Ethylen und α -Olefinen und beansprucht die Verwendung von Ethen, Propen, Buten, Hexen, Methylmethacrylat, Methylacrylat, Butylacrylat, Acrylnitril, Vinylacetat und Styrol. Nachteil des beschriebenen Verfahrens ist, daß zur Aktivierung der Bisiminopyridylkomplexe Organoaluminiumverbindungen eingesetzt werden müssen, die, wie jeder Fachmann leicht nachvollziehen kann, mit den beanspruchten polaren Monomeren reagieren können und damit nicht mehr zur Aktivierung des Katalysators zur Verfügung stehen.



G.J.P. Pritovsek et al., Chem. Commun. 1998, 849 beschreiben Bisiminopyridylkomplexe des Eisens und Cobalts der allgemeinen Formel (I) sowie deren Einsatz als Polymerisationskatalysatoren für unpolare Monomere.

B.L. Small, M. Brookhart, A.M.A. Bennett, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 4049 und B.L. Small, M. Brookhart, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 7143 beschreiben ebenfalls Bisiminopyridylkomplexe des Eisens und Kobalts der allgemeinen Formel (I) sowie deren Einsatz als Polymerisationskatalysatoren. In C. Pellecchia, M. Mazzeo, D. Pappalardo, Macromol. Rapid. Commun., 19, 651-55 (1998) und B.L. Small, M. Brookhart, Macromolecules 1999, 32, 2120-30 (1999) werden ebenfalls Bisimino-

pyridylkomplexe des Eisens und Cobalts der allgemeinen Formel (I) sowie deren Verwendung als Polymerisationskatalysatoren für Propylen beschrieben.

Allen Dokumenten ist gemein, daß die dort beschriebenen Polymerisationen rein koordinative Polymerisationen sind und die Copolymerisation mit polaren Monomeren nicht gelingt.

Es stellte sich also die Aufgabe, ein Verfahren zur Copolymerisation von polaren und unpolaren Monomeren und ein hierfür geeignetes Katalysatorsystem zur Verfügung zu stellen.

Weiterhin stellte sich die Aufgabe, Nachteile der im Stand der Technik beschriebenen Copolymerisationsverfahren zu vermeiden.

Gegenstand der Erfindung ist also ein Verfahren zur Copolymerisation von polaren und unpolaren Monomeren, dadurch gekennzeichnet, daß man man mindestens ein polares und mindestens ein unpolares Monomer in Gegenwart einer oder mehrerer Übergangsmetallverbindungen der Gruppe 5-10 des Periodensystems nach IUPAC 1985, einem oder mehreren Radikalbildnern und gegebenenfalls einem oder mehreren Co-Katalysatoren polymerisiert.

Unter polaren Monomeren werden im Sinne der Erfindung radikalisch polymerisierbare Monomere mit einer mehr oder weniger stark ausgeprägten Teil-Ladungsverteilung im Molekül verstanden. Beispiele hierfür sind Chloropren, Styrol, Acrylnitril, Vinylchlorid, Acrylsäure, Acrylsäureester, Cyanacrylester, Methacrylsäure, Methacrylsäureester, Acrylamid, Methacrylnitril, Vinylacetat, Propenoxid, Ethenoxid, Vinylcarbazol, Vinylpyrrolidon, Vinylester, sowie die auf diesen Grundmolekülen aufbauenden Verbindungen. Bevorzugt werden Acrylnitril, Acrylsäureester, Methacrylsäureester und Styrol.

Unter unpolaren Monomeren im Sinne der Erfindung werden durch koordinative Polymerisation polymerisierbare Monomere ohne eine besondere Ladungstrennung im Molekül verstanden. Beispiele hierfür sind Olefine, insbesondere Ethylen, Propylen, Butene, Pentene, Hexene, Heptene, Octene und deren höhere Homologen, Diolefine, insbesondere Butadien, Isopren, Pentadiene, Hexadiene, Heptadiene, Octadiene, Methyloctadiene, Ethylidennorbornen, Vinylnorbornen, Norbornadiene, Cyclooctadiene und deren höhere Homologen und Triene.

Die Liste an geeigneten polaren und unpolaren Monomeren könnte selbstverständlich verlängert werden, doch leistet eine weitere Aufzählung sicherlich nichts zusätzliches zum Verständnis der Erfindung.

Geeignete Übergangsmetallverbindungen im Sinne der Erfindung sind Verbindungen, die der allgemeinen Formel (II) entsprechen,



wobei M ein Metall der Gruppe 5-10 des Periodensystems nach IUPAC 1985 darstellt, bevorzugt ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium und Palladium,

wobei L einen 2-, 3- oder 4-zähligen chelatisierenden Liganden darstellt, bevorzugt einen 3-zähligen chelatisierenden Ligand,

wobei Q einen mono-anionischen oder nicht-ionischen Liganden darstellt,

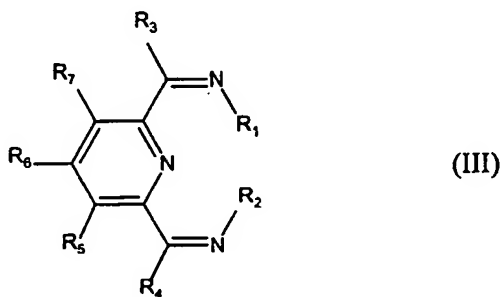
wobei a und b eine ganze Zahl darstellen, $b \geq 1$, bevorzugt $b \geq 2$ ist und a sich berechnet aus der (Gesamtzahl der Koordinationsstellen an M - b) / die Anzahl der Zähne des Liganden.

Beispiele für 2-zählige chelatisierende Liganden sind Diamine, wie beispielsweise Ethylendiamin, Propylendiamin und Butylendiamin, Diimine, Dipyridyle, Dioxime, Dioximate, 1,3-Diketone, wie beispielsweise Acetylacetonat und Hexafluoracetylacetonat, Carboxylate, Dichinone, Semichinone, Bisoxazoline, Bisthiazoline, 1,10-Phenanthrolin, 1,8-Naphthyridin, Pyridyl-2-alkylamine, Pyridyl-2-dialkylamine, Pyridyl-2-arylamine, Pyridyl-2-diarylamine, 2-Pyridylimine, Pyridin-2-nitrile, Dinitrile, wie beispielsweise 1,2-Benzodinitril, 1,8-Naphthodinitril, Schwefeldiimine, Dipyrazolylborate, Dipyrazolylalkane, Dipyrazolylketone, aliphatische und aromatische Diphosphine, Phosphorimine oder Phosphorylide.

Bevorzugte 2-zählige chelatisierende Liganden sind Ethylendiamin, Propylendiamin, Bipyridyl, Diimine, 2-Pyridylamine, 2-Pyridylimine, Ethylendiphosphin, 1,3-Diphosphinopropan und Phosphorylidliganden.

Beispiele für 3-zählige chelatisierende Liganden sind Terpyridin, Triamine, 2,6-Diaminopyridyle, 2,6-Bisiminopyridyle, 2,6-Biscyclopentadienylpyridine, Bis(2,6-Hydrazonyl)pyridine, Trispyrazolylborate, Trispyrazolylalkane, Trispyrazolylketone oder Triphosphine.

Bevorzugte 3-zählige chelatisierende Liganden sind Triamine, Trispyrazolylborate, 2,6-Diaminopyridyle, Triphosphine und Bisiminopyridylliganden der allgemeinen Formel (III),



wobei

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 und R^7 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Wasserstoff, gegebenenfalls substituierte C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, gegebenenfalls substituierter C_6 - C_{14} -Arylrest oder Teile eines Ringsystems sind.

Besonders bevorzugt stellen R^1 und R^2 unabhängig voneinander einen gegebenenfalls substituierten Arylrest dar und

R^3 , R^4 , R^5 , R^6 und R^7 werden unabhängig voneinander ausgewählt aus Wasserstoff, gegebenenfalls substituierte C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, gegebenenfalls substituierter C_6 - C_{14} -Arylrest oder Teile eines Ringsystems.

Beispiele für 4-zählige chelatisierende Liganden sind Tetraamine, Tetrapyridine, Tetraphosphine, salen, Bis(pyridylimino)isoindoline und Porphyrine.

Bevorzugte 4-zählige chelatisierende Liganden sind Trialkyltetraamine, Triaryl-tetraamine, Tetraphosphine und salen.

Im allgemeinen findet sich beispielsweise eine Aufzählung unterschiedlicher 2-,3- oder 4-zähliger Liganden in G. Wilkinson, R.D. Gillard und J.A. McCleverty (Hrsg.), Comprehensive Coordination Chemistry – The synthesis, reaction, properties & applications of coordination compounds, Volume 2: Ligands, Pergamon Press, New York, 1. Auflage 1987, S. 30-56.

Beispiele für mono- oder nicht-ionische Liganden Q sind Halogenid, Hydrid, C_1 - bis C_{10} -Alkyl oder -Alkenyl, C_6 - C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{14} -Aryl, Alkylaryl mit C_1 - bis C_{10} -Gruppierung im Alkylrest und C_6 - bis C_{14} -Gruppierung im Arylrest, $-OR^8$, OR^8R^9 , $-NR^{10}R^{11}$, $NR^{10}R^{11}R^{12}$, $-N(SiR^{10}R^{11}R^{12})_2$, $N(SiR^{10}R^{11}R^{12})_3$, $-PR^{10}R^{11}$, $PR^{10}R^{11}R^{12}$, CO, Tetrahydrofuran, Pyridin, Acetonitril, bedeuten, wobei Q gleich oder verschieden sein kann, wobei eine oder mehrere der beiden Gruppierungen Q auch verbrückt sein können, und wobei R^8 bis R^{12} aus H, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis

C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₄-Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl ausgewählt sein kann und gleich oder verschieden sein können.

Unter Halogen versteht der Fachmann Fluor, Chlor, Brom oder Jod, bevorzugt sind Chlor und Brom.

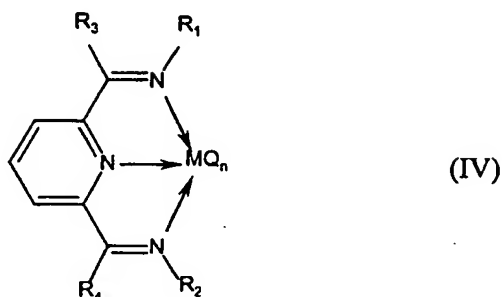
Unter C₁-C₁₀-Alkyl werden sämtliche dem Fachmann bekannte lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 10 C-Atomen verstanden, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, neo-Pentyl und Hexyl, Heptyl, Oktyl, Nonyl und Decyl, die ihrerseits wiederum substituiert sein können. Als Substituenten kommen hierbei Halogen, Nitro, Hydroxyl, oder auch C₁-C₁₀-Alkyl, sowie C₆-C₁₄-Cycloalkyl oder -Aryl in Frage, wie Benzoyl, Trimethylphenyl, Ethylphenyl, Chlormethyl, Chlorethyl und Nitromethyl.

Unter C₆-C₁₄- Cycloalkyl werden sämtliche dem Fachmann bekannte ein- oder mehrkernige Cycloalkylreste mit 6 bis 14 C-Atomen verstanden, wie Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl und Cyclononyl oder auch teil- oder vollhydriertes Fluorenyl, die ihrerseits wiederum substituiert sein können. Als Substituenten kommen hierbei Halogen, Nitro, C₁-C₁₀-Alkoxy oder auch C₁-C₁₀-Alkyl, sowie C₆-C₁₂-Cycloalkyl oder -Aryl in Frage, wie Methylcyclohexyl, Chlorcyclohexyl und Nitrocyclohexyl.

Unter C₆-C₁₄-Aryl werden sämtliche dem Fachmann bekannte ein- oder mehrkernige Arylreste mit 6 bis 14 C-Atomen verstanden, wie Phenyl, Naphthyl, Fluorenyl, die ihrerseits wiederum substituiert sein können. Als Substituenten kommen hierbei Halogen, Nitro, C₁-C₁₀-Alkoxy oder auch C₁-C₁₀-Alkyl, sowie C₆-C₁₄-Cycloalkyl oder -Aryl in Frage, wie Bromphenyl, Chlorphenyl, Toloyl und Nitrophenyl.

Bevorzugt wird Q ausgewählt aus Halogenid, besonders Chlorid und Bromid, Hydrid, Methyl, Ethyl, Butyl, Tetrahydrofuran, CO und Pyridin.

Eine besonders bevorzugte Übergangsmetallverbindung stellt die allgemeine Formel (IV) dar,



wobei

M ausgewählt ist aus Eisen, Kobalt, Nickel oder Palladium,

Q ein mono-anionischer oder nicht-anionischer Ligand, insbesondere Chlor, Methyl, Ethyl oder Hydrid ist,

R¹ und R² unabhängig voneinander einen gegebenenfalls substituierten Arylrest, insbesondere Dialkylphenyl, darstellen

R³ und R⁴ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Wasserstoff, gegebenenfalls substituierte C₁-C₁₀-Alkylgruppe, gegebenenfalls substituierter C₆-C₁₄-Arylrest oder Teile eines Ringsystems darstellen,

n eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 3, insbesondere 2 darstellt,

Bevorzugt wird die Übergangsmetallverbindung so ausgewählt, daß die Übergangsmetallverbindung, gegebenenfalls in Gegenwart eines Cokatalysators, reversibel einen Komplex mit der radikalisch wachsenden Polymerkette bilden kann und in die gebildete Bindung zwischen Übergangsmetall und Polymerkette unpolare

Monomere, insbesondere Olefine inseriert werden können. Ohne hieran gebunden sein zu wollen ist unsere Hypothese, daß diese Insertion nach dem sogenannten Monometallischen Mechanismus nach Arlman und Coissee, in: Journal of Catalysis 1964, 3, 99ff oder Bimetallischen Mechanismus nach Patat und Sinn, in: Angewandte Chemie 1958, 70, 496 geschieht.

Als Radikalbildner kommen sämtliche dem Fachmann bekannten Radikalbildner in Frage, die in der Lage sind, die radikalische Polymerisation des polaren Monomeren zu initiieren und gleichzeitig nicht nachteilig mit der Übergangsmetallverbindung reagiert.

Abhängig von der eingesetzten Monomerkombination läßt sich an Hand weniger Vorversuche der geeignetste Radikalbildner aus der Vielzahl der verfügbaren Radikalbildner auswählen. Diese alle aufzuzählen, würde nichts weiteres zum Verständnis der Erfindung beitragen. Eine Übersicht prinzipiell geeigneter Radikalbildner findet sich in G. Allen J.C. Bevington (Hrsg.), Comprehensive Polymer Science, Pergamon Press, 1989, 123ff, auf die an dieser Stelle ausdrücklich verwiesen wird.

Trotzdem seien folgende Beispiele geeigneter Radikalbildner explizit genannt: Peroxide, wie Kalium- oder Natriumperoxodisulfat, Dibenzoylperoxid, Dicumylperoxid, *tert.*-Butylcumylperoxid, Cumylhydroperoxid, *tert.*-Butylhydroperoxid, Di-*tert.*-butylperoxid, Diisobutyrylperoxid, Dilaurylperoxid, Didecanoylperoxid, Diisopropylperoxydicarbonat, Dibutylperoxydicarbonat, *tert.*-Butylperoxyisopropylcarbonat, *tert.*-Butylperoxypivalat, *tert.*-Amylperoxypivalat, *tert.*-Butylperoxyisononat, *tert.*-Butylperoxydiethylacetat oder *tert.*-Butylperoxyacetat, und Diazoverbindungen, wie 2,2'-Azobis(isobutyronitril), 2,2'-Azobis(2-valeronitril), 1,1'-Azobis(1-cyclohexannitril) oder 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure), oder Mischungen hieraus.

Die Wahl des geeigneten Radikalbildners wird auch durch das Reaktionsmedium und die Polymerisationstemperatur beeinflusst. Zusammenfassend sei nochmals betont, daß der Radikalbildner so ausgewählt wird, daß er die radikalische Polymerisation des polaren Monomeren unter den gegebenen Bedingungen (Temperatur, Druck, Monomerart, eventuell vorhandenes Lösungsmittel usw.) initiiert und gleichzeitig nicht nachteilig mit der Übergangsmetallverbindung oder der hieraus gebildeten aktiven Übergangsmetallspezies reagiert. Aus diesem Grunde ist zum Beispiel molekularer Sauerstoff als Radikalbildner in der Regel nicht geeignet.

Bei vielen stark koordinierenden Liganden Q, wie Halogen oder Hydrid oder auch Alkylen kann es nötig werden einen Cokatalysator einzusetzen, um die Liganden Q der Übergangsmetallverbindung durch sogenannte nicht- oder schwach koordinierende Liganden zu ersetzen. Wir verweisen an dieser Stelle ausdrücklich auf W. Beck et al., Chemical Reviews 1988, 88, 1405 und S. Strauss, Chemical Reviews 1993, 93, 927.

Als Cokatalysator können in diesem Fall Koordinationskomplexverbindungen eingesetzt werden, ausgewählt aus der Gruppe der starken, neutralen Lewis-Säuren, der ionischen Verbindungen mit Lewis-sauren Kationen oder Brönstedt-sauren Kationen und nicht-koordinierenden Anionen.

Als starke neutrale Lewis-Säuren, die mit Q stabile Salze oder Koordinationskomplexe bilden können, sind Verbindungen der allgemeinen Formel V bevorzugt, in der

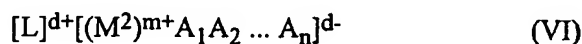


M^2 ein Element der Gruppe 3 bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B,

X^1 , X^2 und X^3 für H, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_1 - bis C_{14} -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{14} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl, Halogenalkylaryl oder Halogenarylalkyl mit jeweils C_1 - bis C_{10} -Alkyl-, C_6 - bis C_{14} -Cycloalkyl- und C_6 - bis C_{14} -Arylresten oder/und Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryle, vorzugsweise perfluorsubstituiert.

Besonders bevorzugt im Sinne der Erfindung werden jedoch Verbindungen der allgemeinen Formel (V), in der X^1 , X^2 und X^3 gleich sind, vorzugsweise Tris(pentafluorophenyl)boran eingesetzt. Diese Verbindungen sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind an sich bekannt und u.a. in WO-A-93/03067 beschrieben.

Als ionische Verbindungen mit Lewis- oder Brönstedt-sauren Kationen und nicht-koordinierenden Anionen sind Verbindungen der allgemeinen Formel VI geeignet,



wobei

L ein Lewis-saures Kation gemäß der Lewis-Säure-Base-Theorie bedeutet, vorzugsweise Carbonium-, Oxonium-, oder/und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe, insbesondere Triphenylmethylkation, Silberkation oder Ferrocenylkation, oder L ein Brönstedt-saures Kation gemäß der Brönstedt-Säure-Base-Theorie bedeutet, bevorzugt Trialkylammonium-, Dialkylarylammonium-, oder/und Alkyldiarylammonium, insbesondere N,N-Dimethylanilinium,

M^2 ein Element der Gruppe 3 bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B,

A_1 bis A_n für einfach negativ geladene Reste steht wie Hydrid, C_1 - bis C_{28} -Alkyl, C_6 - bis C_{14} -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{14} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl,

Halogenaryl, Halogenalkylaryl oder Halogenarylalkyl mit jeweils C₁- bis C₂₈-Alkyl-, C₁- bis C₁₄-Cycloalkyl- und C₆- bis C₁₄-Arylresten, oder Halogen, Alkoxid, Aryloxid oder Organometalloid steht, und A₁ bis A_n gleich oder verschieden sind,

d eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet und d = n-m ist,

n für ganze Zahlen von 2 bis 8 steht, und

m eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.

Bevorzugte Anionen $[(M^2)^{m+} A_1 A_2 \dots A_n]^{d-}$ der allgemeinen Formel VI sind jene, in der A₁ bis A_n gleich, raumerfüllende, aromatische Kohlenwasserstoffreste sind und M² gleich Bor oder Aluminium ist, insbesondere Tetraphenylborat, Tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borat und Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

Es können selbstverständlich auch Mischungen unterschiedlicher Verbindungen der allgemeinen Formel (II), (III), (IV), (V) und (VI) sowie Mischungen unterschiedlicher Radikalbildner und unterschiedlicher Cokatalysatoren eingesetzt werden.

Der oder die Radikalbildner werden in der Regel in (Gesamt-)Konzentrationen im Bereich von 0,01 Mol-% bis 5 Mol-% bezogen auf die Gesamtkonzentration des oder den polaren Monomeren, bevorzugt im Bereich von 0,01 – 1 Mol-% eingesetzt. Die günstigste Konzentration ist durch wenige Vorversuche leicht zu ermitteln.

Die Übergangsmetallverbindung oder die Übergangsmetallverbindungen werden im Bereich von 0,005 bis 10 Mol-% bezogen auf die Gesamtkonzentration des oder der Radikalbildner, bevorzugt im Bereich von 0,01 – 0,1 Mol-% eingesetzt. Die günstigste Konzentration ist durch wenige Vorversuche leicht zu ermitteln.

Die Menge an Cokatalysator oder Cokatalysatoren richtet sich nach der Zahl der zu abstrahierenden Liganden Q der Übergangsmetallverbindung. Pro zu abstrahierendem stark koordinierendem Liganden Q werden theoretisch ein bis 1,2 Cokatalysatormoleküle eingesetzt. Dies bedeutet, daß in der Regel im Bereich von 0,01 bis 20 Mol-% bezogen auf die Gesamtkonzentration des oder der Radikalbildner, bevorzugt im Bereich von 0,01 – 0,5 Mol-% eingesetzt werden.

Es kann vorteilhaft sein, das erfindungsgemäße Katalysatorsystem auf einen Träger aufzubringen. In diesem Fall sollte die Anbindung vorzugsweise über den Liganden L erfolgen, so daß die Komponenten des Katalysatorsystems nicht nachteilig mit dem Träger wechselwirken oder reagieren.

Als Trägermaterialien werden bevorzugt teilchenförmige, organische oder anorganische Feststoffe, deren Porenvolumen zwischen 0,1 und 15 ml/g beträgt, bevorzugt zwischen 0,25 und 5 ml/g, deren spezifische Oberfläche größer als 1 ist, bevorzugt 10 bis 1000 m²/g (BET), deren Korngröße zwischen 10 und 2500 µm beträgt, bevorzugt zwischen 50 und 1000 µm, und die an ihrer Oberfläche in geeigneter Weise modifiziert sein können, eingesetzt.

Die spezifische Oberfläche wird in üblicher Weise bestimmt nach Brunauer, Emmet und Teller, *J. Anorg. Chem. Soc.* 1938, 60, 309, das Porenvolumen durch die Zentrifugationsmethode nach McDaniel, *J. Colloid Interface Sci.* 1980, 78, 31 und die Teilchengröße nach Cornillaut, *Appl. Opt.* 1972, 11, 265.

Als geeignete anorganische Feststoffe seien beispielsweise genannt, ohne die vorliegende Erfindung jedoch einschränken zu wollen: Silicagele, Fällungskieselsäuren, Tone, Alumosilikate, Talkum, Zeolithe, Ruß, anorganische Oxide, wie beispielsweise Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Titandioxid, anorganische Chloride, wie beispielsweise Magnesiumchlorid, Natriumchlorid, Lithiumchlorid, Calciumchlorid, Zinkchlorid, oder Calciumcarbonat. Die genannten, anorganischen Feststoffe, die der obengenannten Spezifikation genügen und deshalb für die Ver-

wendung als Trägermaterialien besonders geeignet sind, werden beispielsweise näher beschrieben in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 21, S. 439 ff (Silicagele), Band 23, S. 311 ff (Tone), Band 14, S. 633 ff (Ruße) und Band 24, S. 575 ff (Zeolithe).

Als organische Feststoffe eignen sich pulverförmige, polymere Materialien, bevorzugt in Form frei fließender Pulver, mit den obengenannten Eigenschaften. Beispielsweise seien genannt, ohne die vorliegende Erfindung einschränken zu wollen: Polyolefine, wie beispielsweise Polyethen, Polypropen, Polystyrol, Polystyrol-*co*-divinylbenzol, Polybutadien, Polyether, wie beispielsweise Polyethylenylenoxid, Polyoxytetramethylen oder Polysulfide, wie beispielsweise Poly-*p*-phenylensulfid. Besonders geeignete Materialien sind Polypropylen, Polystyrol oder Polystyrol-*co*-divinylbenzol. Die genannten organischen Feststoffe, die der obengenannten Spezifikation genügen und deshalb für die Verwendung als Trägermaterialien besonders geeignet sind, werden beispielsweise näher beschrieben in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 19, S. 195 ff (Polypropylen), und Band 19, S. 265 ff (Polystyrol).

Die Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems kann in einem weiten Temperaturbereich erfolgen. Üblicherweise wird bei Temperaturen von -80 bis +200°C, bevorzugt -20 bis 150°C, besonders bevorzugt 20 bis 100°C, gearbeitet.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine Zusammensetzung aus einer oder mehrerer Übergangsmetallverbindungen der Gruppe 5-10 des Periodensystems nach IUPAC 1985, einem oder mehreren Radikalbildnern und gegebenenfalls einem oder mehreren Co-Katalysatoren, sowie deren Verwendung als Katalysatorsystem in einem Verfahren zur Co-Polymerisation von polaren und unpolaren Monomeren.

Die Polymerisation erfolgt bevorzugt indem man die Monomere mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung gelöst in geeigneten Lösungsmitteln, gasförmig, flüssig

in feiner Verteilung oder suspendiert in flüssigem Verdünnungsmittel in Berührung bringt.

Den gasförmigen, flüssigen oder versprühten Monomeren können weitere Gase oder fein verteilte Flüssigkeiten zugemischt werden, die entweder der Verdünnung, der Versprühung oder der Wärmeabführung dienen.

Als Verdünnungsmittel oder Lösungsmittel eignen sich dem Fachmann bekannte Flüssigkeiten oder verflüssigte Gase, die die Polymerisation und das Katalysatorsystem nicht nachteilig beeinflussen, insbesondere gesättigte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan, Benzin und Petrolether.

Die Polymerisation kann bei Drücken von 0,01 bar bis 1000 bar, bevorzugt 0,1 bis 500 bar, besonders bevorzugt 1 bis 100 bar, ganz besonders bevorzugt 1 bis 10 bar durchgeführt werden. Im allgemeinen wird die Polymerisation bei Temperaturen von -20 bis 250°C, bevorzugt bei 0 bis 200°C, besonders bevorzugt bei 20 bis 160°C, durchgeführt. Die Temperatur muß hierbei trivialerweise mit dem eingesetzten Radikalbildner abgestimmt sein, damit der Radikalbildner auch bei der Temperatur zerfällt.

Da die Übergangsmetallverbindung in der Regel sauerstoff und wasserempfindlich ist, ist es vorteilhaft Sauerstoff und Wasser auszuschließen.

Die Reihenfolge der Zusammengabe der Einzelbestandteile der Zusammensetzung ist beliebig. In der Regel wird die fertige Zusammensetzung mit dem Monomergemisch in Kontakt gebracht und dann die Temperatur über die Zerfallstemperatur des Radikalbildners erhöht.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäß erhältlichen Polymerisate zur Herstellung von Formkörpern aller Art, insbesondere Folien, Platten, Schläuche, Profile, Ummantelungen, Extrudate und Spritzgußartikel.

Besagte Polymerisate stellen auf molekularer Ebene statistische Copolymerisate dar und sind keine AB-Blockcopolymerisate. Eine weitere bevorzugte Verwendung ist die Verwendung als Ausgangsmaterial für Klebstoffe und Additive, insbesondere Öladditive. Die Zusammensetzung kann abhängig von den eingestellten Bedingungen, der katalytisch aktiven Zusammensetzung und der Monomierzusammensetzung und Konzentrationen über weite Bereiche variiert werden. Der Molenbruch von eingebauten polaren Monomeren zu eingebauten unpolaren Monomeren liegt im Bereich von 0,05 – 0,95.

Als Verunreinigung können die erfindungsgemäß hergestellten Polymerisate Homopolymerisate der einzelnen Monomeren enthalten. Für spezielle Anwendungen kann es vorteilhaft sein, diese durch geeignete Maßnahmen, wie fraktionierendes Fällern oder Extraktionsverfahren zu entfernen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung näher erläutern, ohne diese jedoch auf die Beispiele einzuschränken.

Beispiele:

Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit, soweit erforderlich, und unter Verwendung der Schlenk- und Hochvakuumtechnik durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren trocken, mit gereinigtem Argon gesättigt und wurden unter Argonatmosphäre gelagert.

2,2'-Azobis(isobutyronitril), AIBN, ist kommerziell (Merck KGaA) erhältlich und wurde ohne weitere Vorreinigung eingesetzt. Das verwendete Kaliumperfluorophenylborat, $K[B(C_6F_5)_4]$, wurde hergestellt aus der entsprechenden Lithium-Verbindung nach S. Cohen und A. Massey, Adv. Fluor. Chem. 6, 83-285 (1970), das $Na[B(C_6H_5)_4]$ wurde von Merck KGaA bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die Polymerisationsreaktionen wurden in einem 1 l-Büchi-Glasautoklaven bei 60°C durchgeführt und die Menge an Ethen durch Massedurchflußmesser erfasst. Die Polymere wurden durch Ausfällung in Ethanol isoliert, durch Waschen mit Ethanol gereinigt und im Vakuum getrocknet.

Die Bestimmung des Gehaltes an Ethen im Polymeren erfolgte mittels NMR-Spektroskopie in d_6 -Dimethylsulfoxid, die Bestimmung der Glasatemperatur T_g mittels DSC und die Bestimmung des Gewichtsmittels des Molekulargewichtes M_w sowie der Polydispersität M_w/M_n mittels GPC gegen Polystyrol-Standard in Dimethylacetamid.

Komplexsynthese**2,6-Dibenzoylpyridinbis(2,6-dimethylphenylimino)cobaltdichlorid
(Komplex A)****Beispiel 1a:****Synthese von 2,6-Dibenzoylpyridin**

In einem 500 ml Rundkolben mit Rückflußkühler werden unter Ar-Atmosphäre 20,0 g (98 mmol) Pyridin-2,6-dicarbonsäurechlorid in 250 ml trockenem Benzol mit 32,4 g (243 mmol) wasserfreiem Aluminiumtrichlorid versetzt. Es wird 4h unter Rückfluß gerührt, dann abgekühlt, über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und dann erneut 6h unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Ansatz vorsichtig in 500 ml Eiswasser gegossen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit je 100 ml Diethylether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen und dann über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel werden am Rotationsverdampfer abgezogen und das Produkt wird aus Diethylether umkristallisiert. Ausbeute: 16,80 g.

¹H-NMR (in Aceton-d₆/TMS): δ = 8.32-8.26 (m,3H), 8.14-8.06 (m,4H), 7.7-7.4 (m,6H)

MS: 287, 259, 230, 182, 105, 77, 51

Beispiel 1b:**Synthese von 2,6-Dibenzoylpyridinbis(2,6-dimethylphenylimino)nickeldibromid**

Zu einer Lösung von 1,42 g (5 mmol) 2,6-Dibenzoylpyridin und 1,2 ml (10 mmol) 2,6-Dimethylanilin in 50 ml Eisessig werden 1,20 g (5,5 mmol) wasserfreies Nickel-dibromid gegeben. Die Mischung wird 6 h unter Rückfluß gerührt. Es fällt ein

orangebraunes Pulver aus, das warm abfiltriert wird. Der Rückstand wird zweimal mit jeweils 50 ml Diethylether gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 3,35 g

FT-IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1579 \text{ cm}^{-1}, 1610 \text{ cm}^{-1}$.

Beispiel 1c:

Synthese von 2,6-Dibenzoylbis(2,6-dimethylphenylimino)pyridin

Zu einer Suspension von 0,71 g (1 mmol) 2,6-Dibenzoylpyridinbis(2,6-dimethylphenylimino)nickeldibromid in 10 ml THF werden 10 ml einer 10 %-igen wässrigen NaCN-Lösung gegeben und 30 min bei RT gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bleibt das Bisiminopyridylderivat als schwach gelbes Pulver zurück. Ausbeute: 0,40 g.

^1H -NMR (in CDCl_3) : $\delta = 8.07$ (m, 1H), 7.77 (m, 2H), 7.43-7.36 (m, 6), 6.93-6.81 (m, 10H), 2.01 (s, 12H); MS : $\text{M}^+ = 494 \text{ g/mol}$.

Beispiel 1d:

Synthese von 2,6-Dibenzoylpyridinbis(2,6-dimethylphenylimino)cobaltdichlorid

Zu einer Lösung von 0,28 (0,5mmol) 2,6-Dibenzoylbis(2,6-dimethylphenylimino)pyridin in 20 ml trockenem THF werden bei Raumtemperatur 0,07 g (0,5 mmol) wasserfreies Cobalt(II)-chlorid gegeben und die Mischung 48 h bei RT gerührt. Anschließend wird die Lösung auf die Hälfte des Volumens eingeeengt und mit 100 ml Hexan versetzt. Der Bisiminopyridylcobaltkomplex fällt als hellbraunes Pulver aus und wird nach dem Abfiltrieren im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,15 g.

FT-IR (KBr) : $\nu(\text{C}=\text{N}) 1571 \text{ cm}^{-1}$.

**2,6-Dibenzoylpyridin(2,6-diisopropylphenylimino)cobaltdichlorid
(Komplex B)**

Beispiel 2a:

Synthese von 2,6-Dibenzoylbis(2,6-diisopropylphenylimino)pyridin

Zu einer Lösung von 3,6 ml (19 mmol) 2,6-Diisopropylanilin und 0,91 g (3,2 mmol) 2,6-Dibenzoylpyridin, dessen Herstellung erfolgt wie im Beispiel für die Herstellung von Komplex A beschrieben, in 50 ml Toluol wird bei 0°C eine Lösung von 0,4 ml (3,5 mmol) Titan-tetrachlorid in 20 ml Toluol getropft. Nach beendeter Zugabe wird 90 min bei RT und anschließend 12 h unter Rückfluß gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird die orangefarbene Suspension filtriert und der Rückstand dreimal mit jeweils 30 ml Toluol gewaschen. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und zur Vervollständigung der Hydrochloridfällung werden 100 ml Hexan zugegeben. Es wird erneut filtriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Anschließend wird der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Bei -18°C kristallisiert 2,6-Dibenzoylbis(2,6-diisopropylphenylimino)pyridin als schwach gelber Feststoff. Ausbeute: 0,92 g.

$^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3) : δ = 8.05-6.83 (m, 19H), 2.87 (m, 4H), 1.10-0.89 (dd, 24 H).

Beispiel 2b:

Synthese von 2,6-Dibenzoylpyridinbis(2,6-diisopropylphenylimino)cobalt(II)-dichlorid

Zu einer Lösung von 0,30 g (0,5 mmol) 2,6-Dibenzoylbis(2,6-diisopropylphenylimino)pyridin in 30 ml trockenem THF werden bei Raumtemperatur 0,07 g (0,5 mmol) wasserfreies Cobalt(II)-chlorid gegeben und die Mischung 12 h bei RT gerührt. Anschließend wird die Lösung auf die Hälfte des Volumens eingeeengt und mit 100 ml Hexan versetzt. Der Bisiminopyridylcobaltkomplex fällt als goldgelber

Niederschlag aus und wird nach dem Abfiltrieren im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,26 g.

FT-IR (KBr) : $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1572 cm^{-1} .

Polymerisationsversuche

Beispiel 3:

Radikalische Polymerisation von Acrylnitril (Vergleichsversuch)

In einem 1000ml-Glasautoklaven werden 10 ml (150 mmol) Acrylnitril in 200 ml Toluol vorgelegt. Nach Zugabe von 230 mg (1,4 mmol) AIBN wird auf 65° geheizt und 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Ausbeute: 1,98g.

Beispiel 4:

Polymerisation von Ethen/AN mit [(2,6-iPr₂Ph)₂PhPyr]CoCl₂/K[B(C₆F₅)₄]/AIBN

In einem 1000ml-Glasautoklaven werden 10 ml (150 mmol) Acrylnitril in 200 ml Toluol vorgelegt. Es werden anschließend nacheinander 246 mg (1,5 mmol) AIBN, 11 mg ($1,5 \cdot 10^{-2}$ mmol) der Cobaltverbindung B und 24 mg ($3 \cdot 10^{-2}$ mmol) K[B(C₆F₅)₄] zugegeben. Der Reaktor wird verschlossen und 4 bar Ethen aufgepresst, so daß das molare Verhältnis von Acrylnitril zu Ethen = 2/1 beträgt. Dann wird auf 65° geheizt und 4 h bei dieser Temperatur polymerisiert. Ausbeute: 1,17g.

Beispiel 5:

Polymerisation von Ethen/AN mit [(2,6-iPr₂Ph)₂PhPyr]CoCl₂/K[B(C₆F₅)₄]/AIBN

5 mg AIBN ($3 \cdot 10^{-2}$ mmol) werden mit 10 ml (150 mmol) Acrylnitril in 200 ml Toluol vorgelegt und auf 60° gebracht. Dann werden 22 mg ($3 \cdot 10^{-2}$ mmol) des Cobaltkomplexes B und 47,4 mg ($6 \cdot 10^{-2}$ mmol) K[B(C₆F₅)₄] zugegeben. Der Reaktor wird verschlossen und 4 bar Ethen aufgepresst, so daß das molare Verhältnis AN/E =

2/1 beträgt, auf 65°C erwärmt und 24 h bei dieser Temperatur polymerisiert. Ausbeute: 0,35g.

Beispiel 6:

Polymerisation von Ethen/AN mit [(2,6-iPr₂Ph)₂PhPyr]CoCl₂/K[B(C₆F₅)₄]/AIBN

5 ml (75 mmol) Acrylnitril werden in 200 ml Toluol vorgelegt. Anschließend werden bei 60°C nacheinander 244 mg (1,5 mmol) AIBN, 11 mg ($1,5 \cdot 10^{-2}$ mmol) des Cobaltkomplexes B und 24 mg ($3 \cdot 10^{-2}$ mmol) K[B(C₆F₅)₄] zugegeben. Der Reaktor wird verschlossen, 4 bar Ethen aufgespresst, so daß das molare Verhältnis AN/E = 1/1 beträgt, auf 65°C erwärmt und 4 h bei 65°C polymerisiert. Ausbeute: 0,22 g.

Beispiel 7:

Polymerisation von Ethen/AN mit [(2,6-Me₂Ph)₂PhPyr]CoCl₂/K[B(C₆F₅)₄]/AIBN

10 ml (150 mmol) Acrylnitril werden in 200 ml Toluol vorgelegt. Anschließend werden bei 60°C nacheinander 246 mg (1,5 mmol) AIBN, 9,3 mg ($1,5 \cdot 10^{-2}$ mmol) der Cobaltverbindung A und 24 mg ($3 \cdot 10^{-2}$ mmol) K[B(C₆F₅)₄] zugegeben. Der Reaktor wird verschlossen, 4 bar Ethen aufgespresst, so daß das molare Verhältnis AN/E = 2/1 beträgt, auf 65°C erwärmt und 4 h bei dieser Temperatur polymerisiert. Ausbeute: 0,84 g.

Beispiel 8:

Polymerisation von Ethen/AN mit [(2,6-Me₂Ph)₂PhPyr]CoCl₂/K[B(C₆F₅)₄]/AIBN

5 ml (75 mmol) Acrylnitril werden in 200 ml Toluol vorgelegt. Anschließend werden bei 60°C nacheinander 245 mg (1,5 mmol) AIBN, 9,3 mg ($1,5 \cdot 10^{-2}$ mmol) des Cobaltkomplexes A und 24 mg ($3 \cdot 10^{-2}$ mmol) K[B(C₆F₅)₄] zugegeben. Der Reaktor wird verschlossen, 4 bar Ethen aufgespresst, so daß das molare Verhältnis AN/E = 1/1 beträgt, auf 65°C erwärmt und 4 h bei dieser Temperatur polymerisiert. Ausbeute: 0,14 g.

Beispiel 9:**Polymerisation von Ethen/AN mit**

10 ml (150 mmol) Acrylnitril werden in 200 ml Toluol vorgelegt. Anschließend werden bei 60°C nacheinander 246 mg (1,5 mmol) AIBN, 11 mg ($1,5 \cdot 10^{-2}$ mmol) der Cobaltverbindung B und 11,3 mg ($3 \cdot 10^{-5}$ mmol) $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ zugegeben. Der Reaktor wird verschlossen, 4 bar Ethen aufgespresst, so daß das molare Verhältnis $\text{AN/E} = 2/1$ beträgt, auf 65°C erwärmt und 4 h bei dieser Temperatur polymerisiert. Ausbeute: 0,95 g.

Beispiel 10:**Polymerisation von Ethen/AN mit $[(2,6\text{-iPr}_2\text{Ph})_2\text{PhPyr}]\text{CoCl}_2/\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{AIBN}$**

10 ml (150 mmol) Acrylnitril werden in 200 ml Toluol vorgelegt. Anschließend werden bei 60°C nacheinander 246 mg (1,5 mmol) AIBN, 11 mg ($1,5 \cdot 10^{-2}$ mmol) der Cobaltverbindung B und 24 mg ($3 \cdot 10^{-2}$ mmol) $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ zugegeben. Der Reaktor wird verschlossen und 6 bar Ethen aufgedrückt, so daß das molare Verhältnis $\text{AN/E} = 1,5/1$ beträgt, auf 65°C erwärmt und 4 h bei dieser Temperatur polymerisiert. Ausbeute: 1,17 g.

Beispiel 11:**Polymerisation von Ethen/Styrol mit**

5 ml (43 mmol) Styrol werden in 200 ml Toluol vorgelegt. Anschließend werden nacheinander 142 mg (0,9 mmol) AIBN, 6,3 mg ($0,9 \cdot 10^{-2}$ mmol) der Cobaltverbindung B und 6 mg ($1,8 \cdot 10^{-2}$ mmol) $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ zugegeben. Der Reaktor wird verschlossen und 2,6 bar Ethen aufgedrückt, so daß das molare Verhältnis $\text{Styrol/E} =$

1/1 beträgt, auf 65°C erwärmt und 4 h bei dieser Temperatur polymerisiert.
Ausbeute: 0,19 g.

Beispiel 12:

Polymerisation von Ethen/Styrol mit

[(2,6-iPr₂Ph)₂PhPyr]CoCl₂/ Na[B(C₆H₅)₄]/AIBN

5 ml (43 mmol) Styrol werden in 200 ml Toluol vorgelegt. Anschließend werden nacheinander 180 mg (1,1 mmol) AIBN, 16 mg ($2,2 \cdot 10^{-2}$ mmol) der Cobaltverbindung B und 17 mg ($4,9 \cdot 10^{-2}$ mmol) Na[B(C₆H₅)₄] zugegeben. Der Reaktor wird verschlossen und 5,3 bar Ethen aufgedrückt, so daß das molare Verhältnis Styrol/E = 1/2 beträgt, auf 65°C erwärmt und 4 h bei dieser Temperatur polymerisiert.
Ausbeute: 0,20 g.

Beispiel 13:

**Polymerisation von Ethen/MA mit [(2,6-iPr₂Ph)₂PhPyr]CoCl₂/ Na[B(C₆H₅)₄]/-
AIBN**

10 ml (112 mmol) Methylacrylat werden in 200 ml Toluol vorgelegt. Anschließend werden nacheinander 180 mg (1,1 mmol) AIBN, 8 mg ($1,1 \cdot 10^{-2}$ mmol) der Cobaltverbindung B und 8,6 mg ($2,5 \cdot 10^{-2}$ mmol) Na[B(C₆H₅)₄] zugegeben. Der Reaktor wird verschlossen und 3,4 bar Ethen aufgedrückt, so daß das molare Verhältnis MA/E = 2/1 beträgt, auf 65°C erwärmt und 4 h bei dieser Temperatur polymerisiert.
Ausbeute: 4,10 g.

Beispiel 14:**Polymerisation von Ethen/MA mit [(2,6-iPr₂Ph)₂PhPyr]CoCl₂/ Na[B(C₆H₅)₄]/-AIBN**

5 ml (56 mmol) Methylacrylat werden in 200 ml Toluol vorgelegt. Anschließend werden nacheinander 180 mg (1,1 mmol) AIBN, 8 mg ($1,1 \cdot 10^{-2}$ mmol) der Cobaltverbindung B und 8,6 mg ($2,5 \cdot 10^{-2}$ mmol) Na[B(C₆H₅)₄] zugegeben. Der Reaktor wird verschlossen und 3,4 bar Ethen aufgedrückt, so daß das molare Verhältnis MA/E = 1/1 beträgt, auf 65°C erwärmt und 4 h bei dieser Temperatur polymerisiert. Ausbeute: 1,77 g.

Beispiel 15:**Polymerisation von Ethen/MA mit [(2,6-iPr₂Ph)₂PhPyr]CoCl₂/ Na[B(C₆H₅)₄]/-AIBN**

5 ml (56 mmol) Methylacrylat werden in 200 ml Toluol vorgelegt. Anschließend werden nacheinander 180 mg (1,1 mmol) AIBN, 8 mg ($1,1 \cdot 10^{-2}$ mmol) der Cobaltverbindung B und 8,6 mg ($2,5 \cdot 10^{-2}$ mmol) Na[B(C₆H₅)₄] zugegeben. Der Reaktor wird verschlossen und 5,1 bar Ethen aufgedrückt, so daß das molare Verhältnis Methylacrylat/E = 1/1,5 beträgt, auf 65°C erwärmt und 4 h bei dieser Temperatur polymerisiert. Ausbeute: 2,01 g.

Beispiel 16:**Radikalische Polymerisation von Methylacrylat (Vergleichsversuch)**

In einem 1000ml-Glasautoklaven werden 10 ml (112 mmol) Methylacrylat in 200 ml Toluol vorgelegt. Nach Zugabe von 180 mg (1,1 mmol) AIBN wird auf 65° geheizt und 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Ausbeute: 4,72 g.

Übersicht der Ergebnisse der Polymerisationsversuche

Beispiel	Komplex		Borat		AIBN	t _{poly}	Ethen	AN	Styrol	MA	Ausbeute	Ethen im Polymer	M _w	M _w /M _N	T _g (2 nd Heat)
	A	B	K(pfb)	Na(phb)											
	[mmol]	[mmol]	[mmol]	[mmol]	[mmol]	[h]	[mmol]	[mmol]	[mmol]	[mmol]	[g]	[mol-%]	[g/mol]		[°C]
3	--	--	--	--	1,4	4	--	150	--	--	1,98	0	n.b.	n.b.	109
4	--	0,015	0,030	--	1,5	4	75	150	--	--	1,17	10,3	31370	2,00	87
5	--	0,015	0,030	--	0,03	24	75	150	--	--	0,35	n.b.	n.b.	n.b.	93
6	--	0,015	0,030	--	1,5	4	75	75	--	--	0,22	21,6	9900	1,81	58
7	0,015	--	0,030	--	1,5	4	75	150	--	--	0,84	9,1	21270	1,87	89
8	0,015	--	0,030	--	1,5	4	75	75	--	--	0,14	16,3	8820	1,43	67
9	--	0,015	--	0,030	1,5	4	75	150	--	--	0,95	9,7	23910	2,01	84
10	--	0,015	0,030	--	1,5	4	100	150	--	--	1,17	11,2	24510	1,96	80
11	--	0,009	--	0,018	0,9	4	43	--	43	--	0,19	n.b.	n.b.	n.b.	60
12	--	0,022	--	0,049	1,1	4	86	--	43	--	0,20	n.b.	n.b.	n.b.	58
13	--	0,011	--	0,025	1,1	4	56	--	--	112	4,10	n.b.	n.b.	n.b.	-1,5
14	--	0,011	--	0,025	1,1	4	56	--	--	56	1,77	n.b.	n.b.	n.b.	-3
15	--	0,011	--	0,025	1,1	4	84	--	--	56	2,01	n.b.	n.b.	n.b.	6
16	--	--	--	--	1,1	4	--	--	--	112	4,72	n.b.	n.b.	n.b.	-1

Na(phb) = Na[B(C₆H₅)₄] und K(pfb) = K[B(C₆F₅)₄]; n.b. = nicht bestimmt; t_{poly} = Polymerisationsdauer; AIBN = Azobisisobutyronitril; AN = Acrylnitril; MA = Methylacrylat; M_w per GPC in Dimethylacetamid (DMAc) gegen Polystyrol-Standard bestimmt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Copolymerisation von polaren und unpolaren Monomeren, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens ein polares und mindestens ein unpolares Monomer in Gegenwart einer oder mehrerer Übergangsmetallverbindungen der Gruppe 5-10 des Periodensystems nach IUPAC 1985, einem oder mehreren Radikalbildnern und gegebenenfalls einem oder mehreren Cokatalysatoren polymerisiert.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Übergangsmetallverbindung so wählt, daß die Übergangsmetallverbindung, gegebenenfalls in Gegenwart eines Co-Katalysators, reversibel einen Komplex mit der radikalisch wachsenden Polymerkette bildet und in die so gebildete Bindung zwischen Übergangsmetall und Polymerkette unpolare Monomere inseriert werden.
10
15
3. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den Radikalbildner so wählt, daß der oder die Radikalbildner die Polymerisation initiiert und nicht nachteilig mit der Übergangsmetallverbindung reagiert.
20
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Cokatalysator eine oder mehrere Übergangsmetallkomplex-Kation bildende Verbindungen oder Koordinationskomplex-Verbindungen einsetzt, ausgewählt aus der Gruppe der starken, neutralen Lewis-Säuren, der ionischen Verbindungen mit Lewis-sauren Kationen oder Brönstedt-sauren Kationen und nicht-kordinierenden Anionen.
25
5. Zusammensetzung enthaltend eine oder mehrere Übergangsmetallverbindungen der Gruppe 5-10 des Periodensystems nach IUPAC 1985, einen oder
30

mehrere Radikalbildner und gegebenenfalls einen oder mehrere Cokatalysatoren.

- 5 6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Übergangsmetall ausgewählt ist aus Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium und Palladium.
- 10 7. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Radikalbildner ein Peroxid, eine Diazoverbindung oder eine Mischung hieraus ist.
- 15 8. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Cokatalysator eine oder mehrere Verbindungen einsetzt, ausgewählt aus der Gruppe der starken, neutralen Lewis-Säuren, der ionischen Verbindungen mit Lewis-sauren Kationen oder Brönstedt-sauren Kationen und nicht-koordinierenden Anionen.
- 20 9. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Übergangsmetallverbindung so wählt, daß die Übergangsmetallverbindung, gegebenenfalls in Gegenwart eines Cokatalysators, reversibel einen Komplex mit einer radikalisch wachsenden Polymerkette bilden kann und in die so gebildete Bindung zwischen Übergangsmetall und Polymerkette unpolare Monomere inseriert werden können.
- 25 10. Verwendung der Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 8 als Polymerisationskatalysator.
- 30 11. Auf molekularer Ebene statistische Copolymerisate herstellbar in einem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4.

12. Verwendung der Copolymerisate nach Anspruch 10 zur Herstellung von Formkörpern aller Art, Klebstoffen oder Additiven.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/05413

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F4/60 C08F4/80 C08F4/26 C08F4/70

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 755 275 A (NISHIYAMA T ET AL) 28 August 1973 (1973-08-28) claims 1-4,10 examples 1-10 ---	1,3,5-7, 10,11
X	US 3 700 648 A (HIROOKA MASAOKI ET AL) 24 October 1972 (1972-10-24) cited in the application claims 1,3,5 column 9, line 24-31,36,37 column 10, line 44,45 column 12, line 8,9 --- -/--	1,3,5-7, 10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 October 2000

Date of mailing of the international search report

15/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rose, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/05413

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198443 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1984-267165 XP002150679 & JP 59 164303 A (DAINIPPON INK & CHEM KK) , 17 September 1984 (1984-09-17) abstract ---	1,5-7,10
A	WO 99 12981 A (DORER BIRGIT ANGELIKA ;GIBSON VERNON CHARLES (GB); KIMBERLEY BRIAN) 18 March 1999 (1999-03-18) cited in the application claim 1 ---	1-12
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 109, no. 6, 8 August 1988 (1988-08-08) Columbus, Ohio, US; abstract no. 38308, POTTS, KEVIN T. ET AL: "Polymers and polymer-metal complexes containing pendent 2,2':6',2"-terpyridinyl ligands" XP002150678 abstract & MACROMOLECULES (1988), 21(7), 1985-91 , -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/05413

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3755275 A	28-08-1973	DE 1945129 A GB 1226927 A	12-03-1970 31-03-1971
US 3700648 A	24-10-1972	JP 48029393 B BE 739528 A DE 1949370 A FR 2019187 A GB 1280030 A NL 6914711 A, B	10-09-1973 02-03-1970 23-04-1970 26-06-1970 05-07-1972 01-04-1970
JP 59164303 A	17-09-1984	JP 1747612 C JP 4037081 B	25-03-1993 18-06-1992
WO 9912981 A	18-03-1999	AU 8878398 A EP 1015501 A NO 20001116 A AU 2738499 A AU 2738599 A AU 2738699 A AU 2738799 A WO 9946308 A WO 9946302 A WO 9946303 A WO 9946304 A	29-03-1999 05-07-2000 04-05-2000 27-09-1999 27-09-1999 27-09-1999 27-09-1999 16-09-1999 16-09-1999 16-09-1999 16-09-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05413

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F4/60 C08F4/80 C08F4/26 C08F4/70

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 755 275 A (NISHIYAMA T ET AL) 28. August 1973 (1973-08-28) Ansprüche 1-4,10 Beispiele 1-10	1,3,5-7, 10,11
X	US 3 700 648 A (HIROOKA MASAOKI ET AL) 24. Oktober 1972 (1972-10-24) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,3,5 Spalte 9, Zeile 24-31,36,37 Spalte 10, Zeile 44,45 Spalte 12, Zeile 8,9	1,3,5-7, 10

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindersicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindersicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Oktober 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Rose, E

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198443 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1984-267165 XP002150679 & JP 59 164303 A (DAINIPPON INK & CHEM KK) , 17. September 1984 (1984-09-17) Zusammenfassung ---	1,5-7,10
A	WO 99 12981 A (DORER BIRGIT ANGELIKA ;GIBSON VERNON CHARLES (GB); KIMBERLEY BRIAN) 18. März 1999 (1999-03-18) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 ---	1-12
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 109, no. 6, 8. August 1988 (1988-08-08) Columbus, Ohio, US; abstract no. 38308, POTTS, KEVIN T. ET AL: "Polymers and polymer-metal complexes containing pendent 2,2':6',2"-terpyridinyl ligands" XP002150678 Zusammenfassung & MACROMOLECULES (1988), 21(7), 1985-91 , -----	1-12

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05413

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3755275 A	28-08-1973	DE 1945129 A GB 1226927 A	12-03-1970 31-03-1971
US 3700648 A	24-10-1972	JP 48029393 B BE 739528 A DE 1949370 A FR 2019187 A GB 1280030 A NL 6914711 A,B	10-09-1973 02-03-1970 23-04-1970 26-06-1970 05-07-1972 01-04-1970
JP 59164303 A	17-09-1984	JP 1747612 C JP 4037081 B	25-03-1993 18-06-1992
WO 9912981 A	18-03-1999	AU 8878398 A EP 1015501 A NO 20001116 A AU 2738499 A AU 2738599 A AU 2738699 A AU 2738799 A WO 9946308 A WO 9946302 A WO 9946303 A WO 9946304 A	29-03-1999 05-07-2000 04-05-2000 27-09-1999 27-09-1999 27-09-1999 27-09-1999 16-09-1999 16-09-1999 16-09-1999 16-09-1999

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.